

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТО- И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ГРАФЕНОМ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.М. Шульга²⁾, Д.П. Кирюхин²⁾, Г.Н. Савенков¹⁾

¹⁾Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия, vnavasilets@yandex.ru

²⁾Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия, yshulga@gmail.com

Синтез 2D и 3D полимерных композитов с графеном проводили с использованием вакуумного ультрафиолета и гамма-излучения. Тонкие плёнки оксида графена (ОГ) осаждали из водно-спиртовых суспензий на подложку Тефлон ФЭП предварительно обработали в присутствии воздуха вакуумным УФ-излучением резонансной криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм для формирования полярных групп. Восстановление покрытия проводили в вакууме путём обработки его ВУФ-излучением с той же длиной волны. Композиты ПТФЭ с графеновым 3D материалом, образующимся при эксфолиации оксида графена (ОГМВ), получали путём низкотемпературной пост-полимеризации смеси оксида графена с тетрафторэтиленом. Для этого в ампулу с ОГМВ намораживали тетрафторэтилен при -196°C. После обработки гамма-излучением смесь нагревали до комнатной температуры, в ходе чего происходила полимеризация ТФЭ на активных центрах поверхности ОГМВ. С помощью методов РФС, ЯМР, ДСК и ИК спектроскопии проведено исследование структуры и состава полученных 2D и 3D нанокompозитов. Установлено, что в 2D композите в результате восстановления пленки оксида графена вакуумным ультрафиолетом на поверхности Тефлона ФЭП происходит уменьшение содержания кислорода и молекул воды, при этом возрастает концентрация двойных связей. Показано, что температура плавления ПТФЭ в 3D композите ОГМФ+ПТФЭ составляет 332.5°C, что на 8.8°C выше температуры плавления чистого ПТФЭ, полученного при тех же условиях. В ПТФЭ, образующемся в присутствии ОГМВ, отсутствуют концевые группы CF₃, т.е. формируется химическая связь с графеновым материалом, а нанокompозит, в целом, характеризуется достаточно высокой проводимостью.

Введение

Получение полимерных композитов с графеном, обладающим уникальными физико-химическими свойствами, представляет большой интерес для создания новых полимерных наноструктур, обладающих высокой механической прочностью, повышенной термостабильностью, электропроводностью, биосовместимостью и уникальными мембранными свойствами. Для создания таких материалов в 2D и 3D структурных композициях, в которых графеновый материал химически связан с полимерной матрицей, могут быть использованы различные виды излучений в видимом и УФ диапазонах, а также гамма-источники Co⁶⁰.

Экспериментальная часть

Оксид графена (ОГ) готовили модифицированным методом Хаммерса [1]. Типичная процедура подготовки суспензий для нанесения плёнок заключалась в смешивании ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующем ультразвуковом облучении в течение 30 мин при мощности 150 Вт. Тонкие плёнки ОГ готовили путём их осаждения на подложку из водно-спиртовых суспензий. В качестве подложки использовали прозрачные круглые образцы из Тефлона ФЭП (сополимер тетрафторэтилена с гексафтор-пропиленом 85%:15%) (Teflon FEP, DuPont, Films, USA) диаметром 25 мм и толщиной 120 мкм. Непосредственно перед нанесением подложку обрабатывали в течение 30 мин при давлении воздуха 333 Па вакуумным УФ-излучением резонансной криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм и интенсивностью $8 \cdot 10^{14}$ квант/(см²с) для формирования на поверхности гидрофобного фторполимера кислородсодержащих полярных групп – CF₂C(O)F и CF₂COOH и, как следствие, повышения адгезии

нанолистов ОГ к полимерной подложке. Указанные кислородсодержащие группы образуются в процессе совместного действия ВУФ-излучения, падающего на поверхность полимера и приводящего к образованию фторалкильных радикалов, и атомарного кислорода, образующегося при частичном поглощении ВУФ-излучения в воздушной среде. Масса нанолистов ОГ, наносимых на 1 см² подложки составила 0.04 мг при толщине покрытия 200 нм. Облучение плёнок из нанолистов ОГ, нанесённых на подложку Тефлон ФЭП, производили в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) светом криптоновой лампы КсР-2А с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы. Интенсивность лампы контролировали “солнечно-слепым” фотодиодом ФД-34 (ГОИ, Санкт Петербург). Графеновый 3D материал в виде порошка с разветвлённой поверхностью (ОГМВ) получали путём нагрева плёнки ОГ до момента взрыва в микроволновой печи (2450 МГц, 900 Вт). Композиты ПТФЭ с ОГМВ получали путём низкотемпературной пост-полимеризации смеси оксида графена с тетрафторэтиленом. Для этого в ампулу с ОГМВ намораживали тетрафторэтилен при -196°C. После обработки гамма-излучением смесь медленно (0.6 град/мин) нагревали до комнатной температуры, в ходе чего происходила полимеризация ТФЭ на активных центрах поверхности ОГМВ.

Для определения содержания С, Н и О в образцах ОГ и ОГМВ использовали анализатор “Elementar Vario Cube”. Определение удельной поверхности образцов проводили по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Corp.). Спектры ЯМР измеряли на твердотельном спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker на ядрах ¹⁹F при комнатной температуре. Для получения спектров высокого разрешения использовался метод вращения образца под магическим углом на частоте 10 кГц и стандартный 90° импульс. ИК-спектры полного внутреннего

отражения измеряли с помощью ИК Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой НПВО в диапазоне $4000\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра PHI-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K_α излучение мощностью 300 Вт.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены МНПВО ИК-спектры пленки оксида графита, нанесенной на подложку Тефлон ФЭП (кривая 1) и облученной в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) светом криптоновой лампы КсР-2А в течение 215 мин (кривая 2) и 500 мин (кривая 3). Обработка пленки монохроматическим ВУФ-излучением приводит к существенным изменениям в ее химическом составе, прежде всего связанном с процессом фотовосстановления и уменьшением концентрации кислородсодержащих групп. Так, уже после 215 мин облучения существенно уменьшается общая концентрация ОН-содержащих групп, которым отвечает широкая полоса поглощения в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Вместе с этим практически полностью исчезает перегиб при 1620 см^{-1} , приписываемый деформационным колебаниям молекул воды, и существенно уменьшаются интенсивности полос поглощения $1360\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ и $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связи С–ОН и фенил-гидроксильным группам соответственно.

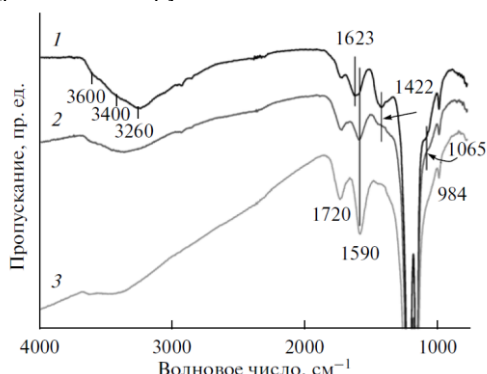


Рис. 1. ИК-спектры пленки наночастиц оксида графена на ФЭП-подложке до облучения (1), после 215 мин облучения (2) и после 500 мин облучения (3).

Дальнейшее облучение вакуумным ультрафиолетом приводит к полному исчезновению линий, отвечающих присутствию гидроксила, связанного с фенильной группой ($1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$), и входящего в состав группы С–ОН ($1220\text{--}1230\text{ см}^{-1}$). Однако интенсивность линии поглощения, отвечающей валентным колебаниям С=О (1730 см^{-1}), как после 215 мин, так и после 500 мин облучения светом 123.6 нм практически не меняется. При этом следует отметить заметный рост линии поглощения 1590 см^{-1} , отнесенной к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. То есть в результате отрыва гидроксильных групп, по видимому, происходит восстановление двойных связей.

В обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектрах исходного и восстановленного образцов помимо пиков углерода и кислорода присутствует

пик фтора и слабый пик азота. Присутствие атомов фтора в зоне анализа методом РФС связано, несомненно, с используемой подложкой. Можно предположить, что линия фтора связана с сигналом от торца подложки, непокрытой пленкой ОГ. Появление азота на поверхности связано с его присутствием в остаточных газах камеры, где проходило облучение образца вакуумным ультрафиолетом. Восстановление, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС.

Линия C1s исходного образца состоит из 2-х четко выраженных пиков с максимумами при 285.0 и 287.0 эВ и затянутаго плеча со стороны более высоких энергий связи от отмеченных пиков (рис. 2).

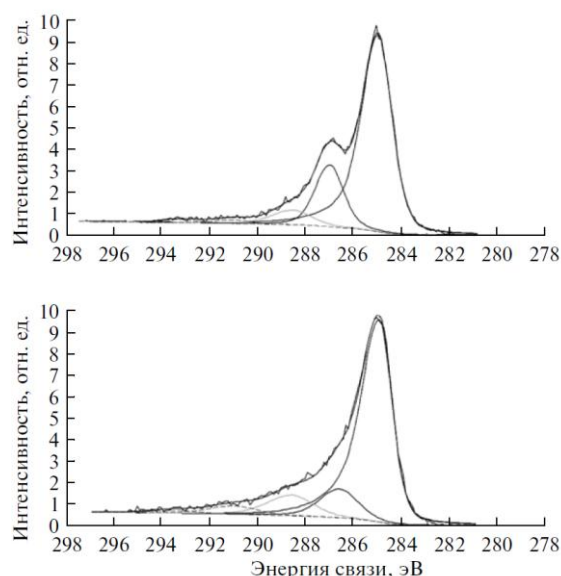


Рис. 2. C1s рентгеновский фотоэлектронный спектр пленки наночастиц ОГ до облучения (вверху) и после облучения (внизу).

Согласно литературным данным, пик с $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287.0 эВ) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными ($>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$) и/или гидроксильными ($>\text{C}-\text{OH}$) группами. Наконец, появление пика 3 приписывают карбоксильным ($-\text{COOH}$) группам. Малоинтенсивные пики 4 и 5 можно отнести к атомам углерода от фторсодержащей подложки. Кроме того, в пленке после облучения, когда увеличивается концентрация двойных связей, должна увеличиваться интенсивность π -плазмона, отстоящего от основного пика на $5\text{--}7$ эВ. Таким образом, из спектров РФС высокого разрешения следует, что восстановление пленки наночастиц ОГ вакуумным ультрафиолетом приводит к тому, что концентрация функциональных групп с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, уменьшается. Показано также, что облучение уменьшает содержание воды и увеличивает концентрацию двойных связей в пленке. В тоже время облучение не уменьшает содержание групп С=О в карбоксильных группах

(COOH) и/или кетонах.

На рис. 3 приведены кривые ДСК для образцов ПТФЭ, полученных при низкотемпературной пострадиационной полимеризации тетрафторэтилена в присутствии и отсутствии ОГМВ. Для исследований был использован образец с долей привитого к ОГМВ фторполимера 185%. Для чистого ПТФЭ значение $T_n = 323.7^\circ\text{C}$, а для композита $T_n = 332.5^\circ\text{C}$. Таким образом, введение графенового материала в полимер увеличивает температуру плавления ПТФЭ практически на 10° . Следует отметить, что полуширина фазового перехода в композите в 2 раза меньше таковой в чистом полимере. Это, по-видимому, означает, что в композите наблюдается более узкое распределение ПТФЭ по молекулярным весам. Значение удельной энтальпии (ΔH_n) для этого перехода составляют 51.5 и 29.4 Дж/г для чистого полимера ПТФЭ и композита ПТФЭ + ОГМВ соответственно. Уменьшение значения ΔH_n можно связать с тем, что доля полимера в композите составляет приблизительно 65%.

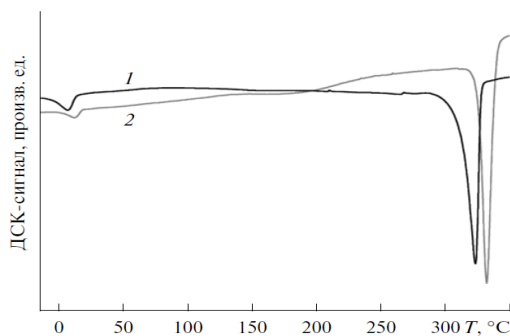


Рис. 3. ДСК-кривые ПТФЭ(1) и его композита с ОГМВ(2).

Пересчет на чистый полимер дает значение $\Delta H_n = 45.4$ Дж/г для композита. Если средний молекулярный вес полимера (M_n) находится в пределах $5 \times 10^5 - 5 \times 10^7$, тогда $M_n = 2.1 \times 10^{10}$. Отсюда легко оценить, что средние молекулярные веса составляют 5.0×10^4 и 9.8×10^4 для чистого полимера и полимера в композите соответственно. Таким образом, при низкотемпературной полимеризации образуются полимеры с числом звеньев $-\text{CF}_2-$ существенно меньшим, чем 10000. При этом в присутствии графенового материала средняя длина полимерной цепи оказывается существенно большей. Степень кристалличности x_k для исследованных образцов можно также оценить из энтальпий плавления по фор-

муле $x_k = \Delta H_n$, где ΔH_n – энтальпия полностью кристаллического ПТФЭ.

Значение для ПТФЭ равно 82 Дж/г. По полученным значениям ΔH_n (51.5 и 45.4 Дж/г) можно оценить x_k , которая равна 0.63 и 0.55 для чистого полимера и композита соответственно. В области низких температур на кривой ДСК наблюдается еще один фазовый переход с T_{n2} , равной 7.8 и 13.1°C , и значениями ΔH_n 3.7 и 1.2 Дж/г для чистого полимера и композита соответственно. Этот низкотемпературный переход приписывают превращению из одной (более совершенной) в другую (менее совершенную) кристаллическую гексагональную структуру. Методами ЯМР, РФС и ИК-спектроскопии исследована структура и состав полученных 3D композитов. Основным результатом является тот факт, что во всех образцах, содержащих ПТФЭ, полученный низкотемпературной пострадиационной полимеризацией C_2F_4 в присутствии ОГМВ, отсутствуют концевые CF_3 группы характерные для промышленно выпускаемого ПТФЭ, полученного методом суспензионной полимеризации. На основании этих данных сделано предположение о том, что привитый ПТФЭ ковалентно связан через кислородные мостики с графеновым 3D материалом.

Заключение

С использованием вакуумного ультрафиолета и гамма-излучения впервые получены двухмерные и трёхмерные композиты ПТФЭ с графеновым материалом. Фторуглеродные композиты отличаются от традиционного ПТФЭ повышенной термостойкостью, достаточно высокой электропроводностью и другими структурными характеристиками, сохраняя при этом в основном химический состав и химическую инертность к основным растворителям. Полученные материалы могут найти применение в различных областях, таких как вакуумная техника, аэрокосмическое материаловедение и медицина.

Данная работа была частично выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-03-00069а, 13-03-00398.

Список литературы

1. Шульга Ю. М., Василец В. Н., Баскаков С. А., Мурадян В. Е., Скрылёва Е. А., Пархоменко Ю. Н. // Химия высоких энергий. 2012. № 2. С. 1.
2. Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 47. С. 437.

VACUUM ULTRAVIOLET AND GAMMA-IRRADIATION FOR SYNTHESIS OF POLYMER COMPOSITES WITH GRAPHENE

Victor N. Vasilets¹⁾, Yuri M. Shulga²⁾, Dmitry P. Kiryukhin²⁾, Gennady N. Savenkov¹⁾

¹⁾V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia, yshulga@gmail.com

Synthesis of 2D and 3D polymer composites was carried out using vacuum ultraviolet or gamma-irradiation. Graphene oxide (GO) was deposited on FEP film previously treated with vacuum ultraviolet (VUV) radiation in the residual air for better adhesion. Then GO film was reduced and bounded to the polymer support by VUV treatment in vacuum. 3D composites containing up to 80 wt.% PTFE and GO were prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C_2F_4 in the presence of the graphene-like material. The structure and chemical composition of composites obtained were analyzed by FTIR, XPS, NMR and DSC techniques.